

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 19.12.2005

Telefon: (0 89) 21 95 - 4220

Aktenzeichen: 10 2004 005 313.8-45

Anmelder/Inhaber: Fraunhofer-Gesellschaft zur
Förderung der angewandten Forschung e.V.

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Fraunhofer-Patentstelle für
die Deutsche Forschung
Leonrodstr. 68
80636 München

Ihr Zeichen: 03F43485-FEP183.

**Bitte Aktenzeichen und Anmelder/Inhaber bei
allen Eingaben und Zahlungen angeben!**

Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 4. September 2004

Eingabe vom _____ eingegangen am _____

Die Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von _____

4 Monat(en)

gewährt. Die Frist beginnt an dem Tag zu laufen, der auf den Tag des Zugangs des Bescheids folgt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z. B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

- ☐ Werden die vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagenen Änderungen ohne weitere Änderung vom Anmelder angenommen, ist den Reinschriften eine Erklärung beizufügen, dass die Reinschriften keine über die vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagenen Änderungen hinausgehende Änderungen enthalten (§ 15 Absatz 4 PatV).
- ☒ In diesem Bescheid ist/sind folgende Entgegenhaltung/en erstmalig genannt. (Bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinforma-

**Dokumentenannahme
und Nachbriefkasten
nur:
Zweibrückenstraße 12**

Hauptgebäude:
Zweibrückenstraße 12
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)
Markenabteilungen:
Cincinnatistraße 64
81534 München

Hausadresse (für Fracht):
Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstraße 12
80331 München

Telefon: (089) 2195-0
Telefax: (089) 2195-2221
Internet: <http://www.dpma.de>

Zahlungsempfänger:
Bundeskasse Welden
BBk München
Kto.Nr.: 700 010 54
BLZ: 700 000 00
BIC (SWIFT-Code): MARKDEF1700
IBAN: DE84 7000 0000 0070 0010 54

P 2401.1
4.05

S-Bahnanschluss im
Münchner Verkehrs- und
Tarifverbund (MVV):



Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebäude):
Zweibrückenstr. 5-7 (Breiterhof):
S1 - S8 Haltestelle Isartor

Schwere-Reiter-Straße 37
Cincinnatistraße 64

- (1) DE 195 48 160 C1
 - (2) Society of Vacuum Coaters, 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996) Seiten 392-397.
 - (3) Journal of Vacuum Science Technology A 14(3) (May/Jun 1996) Seiten 733 - 738
-

Der Prüfung werden die ursprünglichen Unterlagen – eingegangen am 2. Februar 2004 – zugrunde gelegt.

Die Anmeldung betrifft nach Anspruch 1 ein Vakuumbeschichtungsverfahren zur Herstellung eines Ultrabarriereschichtstapels aus einer Wechselschicht aus mindestens einer Glättungsschicht zwischen mindesten zwei transparenten keramischen Schichten, wobei zur Erzeugung der Glättungsschicht ein Monomer in die evakuierte Vakuumkammer eingebracht wird während ein Magnetronplasma aktiv ist.

Zum Gegenstand der Anmeldung wird auf die oben genannten Druckschriften verwiesen.

Die Druckschrift (1) beschreibt als Eigenzitat der Anmelderin ein Verfahren zur Aufbringung von Barrierschichtstapeln auf Kunststofffolien bzw. beschichtete Kunststofffolien. Diese werden z.B. als transparente keramische Oxide oder Nitride des Aluminiums aus widerstandsbeheizten Schiffchen oder von Ti, Zr oder Si aus Elektronenstrahlverdampfern oder Hochgeschwindigkeitsverdampfern bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickstoff aufgedampft. Gleichzeitig kommen zur Erzeugung eines Hochdichteplasmas im Beschichtungsraum zwei bipolar mit ca. 50 Hz gepulste Magnetrons zum Einsatz. Zusätzlich kann über zwei Gaseinlässe z.B. in den mittleren Bereich des Plasmas ein Monomerengas aus HMDSO oder Kohlenwasserstoffen und evtl. O₂ eingebracht werden, das zusammen mit den in diesem Bereich ebenfalls vorhandenen Oxidbildnern ein organisch-anorganisches Netzwerk erzeugt, das zu einer höheren Packungsdichte führt. Eine Glättung der Struktur durch diese Zwischenschicht liest der Fachmann dabei mit. Außerdem unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen nicht von denen in den Anmeldungsunterlagen, weshalb das Verfahren an sich, das Selbe ist. Nach Auftrag einer ersten keramischen Schicht und im Durchlaufen des mittleren Monomerenbereichs einer Glättungsschicht kann die zu beschichtende Folie erneut in den Wirkungsbereich einer Aufdampfung des keramischen Oxids oder Nitrids gelangen.

Die Übergänge zwischen den Schichten können dabei auch fließend, d.h. in Form einer Gradientenschicht erfolgen. (vgl. Druckschrift (1), Spalte 2, Zeile 58 bis Spalte 3, Zeile 45, Spalte 4, Zeilen 11-62, Ansprüche 8, 9, 11, 13 und 14 sowie Figur).

Damit sind alle Merkmale des Anspruchs 1 aus der Druckschrift (1) bekannt.

Der Anspruch 1 ist daher mangels Neuheit nicht gewährbar.

Gleiches gilt aus dem oben Beschriebenen auch für die Unteransprüche 2-4, 6, 7, 11-13, 15, 17, 21, 23, 24 und 26.

Außerdem beschreibt die Druckschrift (2) in Zusammenhang mit der darin zitierten Druckschrift (3) ebenfalls ein Verfahren zur Beschichtung mit einem Barrierschichtstapel aus organischen Glättungsschichten und oxidischen Keramikschichten z.B. des Aluminiums in einer Vakuumbeschichtungskammer. Die Oxidschichten werden z.B. durch reaktives Sputtern und die Glättungsschicht durch Einbringen eines Monomeren nacheinander in der gleichen Vakuumbeschichtungskammer erzeugt. Die Nutzung eines Magnetrons wird in der Druckschrift (3) ausdrücklich beschrieben, es läge jedoch auch ohne explizite Nennung innerhalb der üblichen fachmännischen Vorgehensweise, zur Reaktivgasanregung und zur Erreichung eines gleichmäßigen Targetabtrags die Sputterkathode als Magnetron auszugestalten. Somit wird das Monomerengas in die Vakuumbeschichtungskammer eingeleitet, in der auch die Magnetronplasmabildung stattfindet (vgl. Druckschrift (2), Abstract, Introduction, Figur 1; Druckschrift (3), Figur 1, Seite 736, linke Spalte, Absatz 3). Damit ist dem Fachmann auch aus der in den Druckschriften (2) und (3) offenbarten Lehre der Anmeldungsgegenstand nach Anspruch 1 der Anmeldungsunterlagen bekannt.

Darüber hinaus offenbart die Druckschrift (2) in Zusammenhang mit der Druckschrift (3) Beschichtungstemperaturen von -10° bis 70°C und Reaktivsputtern (vgl. Seite 735, linke Spalte, letzter Absatz, Seite 735, rechte Spalte, vorletzter Absatz), so dass auch die Merkmale der Ansprüche 9, 10 und 16 nicht geeignet sind, als Begründung von Neuheit und erfinderischer Tätigkeit herangezogen zu werden.

Die verbleibenden Unteransprüche lassen keine Merkmale erkennen, die über die übliche fachmännische Vorgehensweise hinausgingen.

Angesichts des sachlichen Prüfungsergebnisses wird eine formale Stellungnahme zurückgestellt.

Bei dieser Sachlage kann eine Patenterteilung mit den derzeit vorliegenden Unterlagen nicht in Aussicht gestellt werden; vielmehr ist bei Aufrechterhalten gleicher oder ähnlicher Ansprüche mit der Zurückweisung der Anmeldung zu rechnen.

Prüfungsstelle für Klasse C23C

Dr. Ostermeier

Tel. 4479

Anlagen: Ablichtung von 3 Entgegenhaltung

Translation of Office Action from German Patent Office, dated December 19, 2005

- (1) DE 195 48 160 C1
- (2) Society of Vacuum Coaters, 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996), pages 392-397
- (3) Journal of Vacuum Science Technology A 14(3) (May/June 1996), pages 733-738

The examination is based on the documents as originally filed – received on February 2, 2004.

According to claim 1, the application relates to a vacuum coating method for producing an ultrabARRIER layer stack from an alternating layer made of at least one smoothing layer between at least two transparent ceramic layers, whereby for the production of the smoothing layer a monomer is admitted into the evacuated vacuum chamber while a magnetron plasma is active.

With respect to the subject matter of the application reference is made to the above-cited documents.

As a self-quotation of the applicant, document (1) describes a method for applying barrier layer stacks to plastic sheets or coated plastic sheets. These are vapor-deposited, e.g., as transparent ceramic oxides or nitrides of aluminum from resistance-heated boats or of Ti, Zr or Si from electron-beam evaporators or high-speed evaporators in the presence of oxygen or nitrogen. At the same time, two bipolar magnetrons pulsed at approx. 50 Hz are used for producing a high-density plasma in the coating chamber. In addition, a monomer gas from HMDSO or hydrocarbons and possibly O₂ can be inserted, e.g., into the middle area of the plasma via two gas inlets, which monomer gas produces together with the oxide formers also present in this area an organic-inorganic network that

causes a higher packing density. One skilled in the art deduces from this a smoothing of the structure through this intermediate layer. Moreover, the reaction conditions do not differ from those in the application documents, which is why the method *per se* is the same. After the application of a first ceramic layer and in passing through the middle monomer area of a smoothing layer, the sheet to be coated can reach once more the effective range of a vapor deposition of the ceramic oxide or nitride.

The transitions between the layers can thereby also be flowing, i.e., in the form of a gradient layer (cf. document (1), column 2, line 58 through column 3, line 45, column 4, lines 11-62, claims 8, 9, 11, 13 and 14 and Fig.).

All the features of claim 1 are thus known from document (1).

Therefore, claim 1 cannot be granted as it lacks novelty.

From the description above, the same applies also to dependent claims 2 through 4, 6, 7, 11 through 13, 15, 17, 21, 23, 24 and 26.

Moreover, document (2) in conjunction with document (3) referenced therein also describes a method for coating with a barrier layer stack from organic smoothing layers and oxidic ceramic layers, e.g., of aluminum in a vacuum coating chamber. The oxide layers are produced, e.g., through reactive sputtering, and the smoothing layer is produced by inserting a monomer, one after the other in the same vacuum coating chamber. The use of a magnetron is explicitly described in document (3), but even without explicit mentioning it would be part of the customary course of action of one skilled in the art to embody the sputter cathode as a magnetron for reactive gas excitation and to achieve a homogeneous target removal. The monomer gas is thus introduced into the vacuum coating chamber, in which the magnetron plasma formation takes place as well (cf. document (2), abstract, introduction, Fig. 1; document (3), Fig. 1,

page 736, left column, paragraph 3). The subject matter of the application according to claim 1 of the application documents is thus known to one skilled in the art also from the teaching disclosed in documents (2) and (3).

Furthermore, document (2) in conjunction with document (3) discloses coating temperatures of -10°C to 70°C and reactive sputtering (cf. page 735, left column, last paragraph, page 735, right column, paragraph before last), so that the features of claims 9, 10 and 16 cannot be used either as a justification of novelty and inventive activity.

The remaining dependent claims do not reveal any features that exceed the customary course of action of one skilled in the art.

Given the factual result of the examination, a formal statement is postponed.

Under these circumstances, the issue of a patent cannot be anticipated with the documents currently available; rather, a rejection of the application is to be expected if the same or similar claims are maintained.

Examination section for class C23C

Dr. Ostermeier

Extension: 4479

Enclosures: Copies of 3 references



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 48 160 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 23 C 14/08
C 23 C 14/32

②① Aktenzeichen: 195 48 160.7-45
②② Anmeldetag: 22. 12. 85
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 5. 97

DE 195 48 160 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦② Erfinder:

Neumann, Manfred, Dr., 01277 Dresden, DE;
Schiller, Siegfried, Prof. Dr., 01324 Dresden, DE;
Morgner, Henry, 01257 Dresden, DE; Schiller,
Nicolas, 01833 Helmsdorf, DE; Straach, Steffen,
01187 Dresden, DE

⑤② Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 44 12 908 C1
US 40 48 349 A
EP 04 70 777 A2
JP 04-369 A, Pat.Abstr.JP C-926, 8.4.92, Vol.16,
No.140;
FR-Z.: New Journal of Chemistry 18 (1994), No.10
S.1117-1123;

⑤④ Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Oxid-, Oxinitrid- oder Nitridschichten durch
Vakuumbeschichtung und danach beschichtetes Substrat

⑤⑦ Die bekannten Vakuum-Beschichtungsverfahren erzeugen auf dem Substrat eine Schicht, die nicht ausreichend flexibel ist und bei der Weiterverarbeitung Schwierigkeiten bereitet, indem das Verstrecken oder Tiefziehen kaum möglich ist. Auch das Abschleiden mit Hilfe der Plasmapolymersation unter Zuführung von Sauerstoff ist bekannt, aber eine derartige Beschichtung ist nicht wirtschaftlich. Das damit hergestellte Substrat mit der aufgetragenen Schicht soll gute Barriere-, Korrosions- und Abriebseigenschaften aufweisen.
Erfindungsgemäß werden bei plasmagestützter reaktiver Hochrateverdampfung eines Oxidbildners zusätzlich zum Sauerstoff Monomere derart eingelassen, daß der verdampfte Oxidbildner und der Sauerstoff sowie die Monomere eine Vorzugsrichtung auf dem Substrat besitzen und eine hochdichte Plasmazone durchlaufen. Die Schicht auf dem Substrat besteht zu mehr als 50 Gewichtsprozenten aus anorganischen Molekülen und zu weniger als 50 Gewichtsprozenten aus teilweise vernetzten organischen Molekülen. Das Verfahren wird angewendet für Verpackungen, Fensterflächen, Spiegel, dekorative Oberflächen oder Fassadenverkleidungen.

DE 195 48 160 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Oxid-, Oxinitrid- oder Nitridschichten auf großen Flächen durch Vakuumbeschichtung und ein danach beschichtetes Substrat. Bevorzugte Anwendungen solcher Schichten sind transparente Barrierefolien für Verpackungen und transparente Korrosions- oder Abriebeschutzschichten für Fensterflächen, Spiegel, dekorative Oberflächen oder Fassadenverkleidungen.

Es ist bekannt, Schichten für die genannten Anwendungen durch Lackierungen mit transparenten Lackschichten oder durch Aufkaschieren transparenter Kunststoffolien herzustellen. Damit wird zwar in vielen Fällen eine ausreichende Barriere- oder Korrosionsschutzwirkung, aber nur eine sehr geringe Abriebfestigkeit und für Anwendungen im Außenbereich eine ungenügende Witterungs- und UV-Stabilität erreicht.

Wesentlich höhere Abriebfestigkeiten und gute Barriere- und Korrosionsschutzeigenschaften bei wesentlich geringerem Materialaufwand werden durch Aufbringen transparenter Oxidschichten im Vakuum erreicht. Die Beschichtung erfolgt durch Bedampfungs-, Sputter- oder Plasma-CVD-Verfahren (G. Kienel: "Vakuumbeschichtung", Bd. 5, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993). Die auf diese Weise hergestellten anorganischen Oxidschichten besitzen jedoch eine sehr viel geringere Flexibilität als die durch Lackierung oder Kaschierung hergestellten organischen Beschichtungen. Dadurch werden die anfangs durch die Vakuumbeschichtung erreichten sehr guten Eigenschaften der Oxidschichten bei der Anwendung und Weiterverarbeitung der beschichteten Folien, Bleche oder Platten beeinträchtigt. Insbesondere ist ein nachträgliches Verstrecken oder Tiefziehen der beschichteten Materialien kaum möglich.

Es wurde bereits versucht, die hohe Flexibilität der organischen Beschichtungen mit der hohen Abriebfestigkeit und Witterungsstabilität der Oxidschichten zu kombinieren. Ein Beispiel sind sogenannte "organisch modifizierte Keramikschichten" ("ORMOCER"-Schichten), die nach dem Sol-Gel-Prozeß hergestellt und wie Lackschichten aufgetragen werden (R. Kasemann, H. Schmidt: New Journal of Chemistry, Vol. 18, 1994, Heft 10, Seite 1117). Sie erfordern jedoch ähnlich große Schichtdicken wie herkömmliche Lackschichten.

Außerdem ist die Abriebfestigkeit und Witterungsbeständigkeit zwar besser als bei Lackschichten, aber bei weitem nicht so gut wie bei den im Vakuum aufgetragenen dünnen Oxidschichten.

Es ist weiterhin bekannt, organische Schichten mit anorganischem Oxidanteil dadurch herzustellen, daß die organischen Schichten mit Hilfe der Plasmapolymerisation im Vakuum abgeschieden werden, wobei als Monomer für die Plasmapolymerisation metallorganische oder siliziumorganische Dämpfe verwendet werden und durch gleichzeitigen Sauerstoffeinlaß auch Metalloxid- oder Siliziumoxidmoleküle gebildet und in die aufwachsende organische Polymerschicht eingelagert werden (JP 2/99933). Je nach verwendetem Monomer und je nach Sauerstoffanteil kann der Oxidanteil in der organischen Polymerschicht variiert werden. Auf diese Weise können mehr oder weniger harte Schichten abgeschieden werden, die sowohl gute Abriebfestigkeiten als auch gute Barriere- und Korrosionsschutz-Eigenschaften aufweisen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß zum Erzielen qualitätsgerechter Schichten nur Abscheideraten von wenigen Nanometern pro Sekunde

möglich sind. Damit ist dieses Verfahren für die ökonomische Beschichtung großer Flächen ungeeignet.

Es ist bekannt, auf einem Substrat zur Verbesserung der Gasundurchlässigkeit eine Schicht aus einer anorganischen und einer organischen Komponente aufzubringen, wobei die organische Komponente ungleichmäßig im Monomer-Zustand in der Schicht verteilt ist (EP 0 470 777 A2). Der Nachteil besteht darin, daß die Schicht für die Weiterverarbeitung zu spröde ist, und daß die mit diesem Verfahren erzielten Bedampfungsraten — das ist die je Zeit- und Flächeneinheit aufgedampfte Masse von Beschichtungsmaterial — zu gering sind.

Weiterhin ist ein Verfahren zur ionengestützten Vakuumbeschichtung bekannt, bei der ein Plasma zur Erzeugung von Ionen verwendet wird. Dabei werden zwischen Substrat und Beschichtungsquelle durch Anlegen von wechselweise positiven und negativen Spannungsimpulsen relativ zum Plasma Ionen zum Substrat beschleunigt (DE 44 12 906 C1). Nachteilig ist, daß die so erzeugten Schichten zu hart für eine anschließende Weiterverarbeitung des beschichteten Substrates sind.

Es ist bekannt, durch Simultanverdampfung von Polymeren und Metallen mit zwei Verdampferquellen Oxid-Polymer-Dispersionsschichten herzustellen (US 4,048,349). Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, zumal eine anschließende Wärmebehandlung zur Oxidation durchgeführt werden muß.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Oxid-, Oxinitrid- oder Nitridschichten durch Vakuumbeschichtung zu schaffen, das die für die Beschichtung großer Flächen erforderlichen hohen Beschichtungsraten — d. h. Schichtdickenzuwachs je Zeit- und Flächeneinheit — ermöglicht und mit dem Schichten abgeschieden werden können, die je nach Anwendungszweck gute Barriere-, Korrosions- oder Abriebeschutzeigenschaften aufweisen und die außerdem eine solche Flexibilität besitzen, daß die guten Eigenschaften bei der Weiterverarbeitung und praktischen Verwendung in ausreichendem Maße erhalten bleiben. Es soll weiterhin über große Flächen eine hohe Homogenität erreicht werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Substrat mit einer Beschichtung zu schaffen, welche die obengenannten Eigenschaften aufweist. Es sollen vorzugsweise band- und plattenförmige Substrate aus beliebigem Material sein.

Die Aufgabe wird nach den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 12 beschrieben. Das erfindungsgemäße Substrat ist nach den Merkmalen des Anspruches 13 hergestellt. Vorteilhafte Ausgestaltungen desselben beschreiben die Ansprüche 14 bis 17.

Wesentlicher Ausgangspunkt des Verfahrens ist das an sich bekannte plasmagestützte reaktive Aufdampfen von Oxidschichten, mit dem die geforderten hohen Beschichtungsraten, die geforderte hohe Härte und Abriebfestigkeit der Schichten erreicht werden. Überraschender Weise wurde gefunden, daß durch zusätzliches Einlassen bereits geringer Mengen eines geeigneten Monomers in die Bedampfungszone eine unerwartet deutliche Modifizierung der ansonsten spröden Oxidschichten in Richtung auf eine höhere Flexibilität, d. h. eine höhere Dehnbarkeit und Biegsamkeit erfolgt. Weiterhin wird eine höhere Korrosionsschutzwirkung und eine bessere Barrierewirkung gegenüber der Diffusion von Gasen und Dämpfen erreicht. Eine wichtige Voraussetzung zur Erzielung dieser Effekte besteht darin,

daß Reaktivgas und die Monomere in der Nähe des Substrates und mit Vorzugsrichtung auf die zu beschichtende Stelle des Substrates eingelassen werden und daß sie gemeinsam mit dem verdampften Oxid- bzw. Nitridbildner unmittelbar vor dem Auftreffen auf das Substrat eine hochdichte Plasmazone durchlaufen. Durch den Einlaß von Reaktivgas und Monomeren mit Vorzugsrichtung auf das Substrat werden unerwünschte Streueffekte minimiert und die gewünschten Anteile von Reaktivgas- und Monomermolekülen an der Substratoberfläche werden bereits bei relativ geringen Gasflüssen und Totaldrücken erreicht. Auf diese Weise wird eine höhere Packungsdichte der Schichtmoleküle erzielt. Von entscheidendem Einfluß auf die Schichtstruktur und die resultierenden Schichteigenschaften ist jedoch das Durchlaufen einer hochdichten Plasmazone vor dem Auftreffen auf das Substrat.

Hier werden sowohl die Moleküle und Atome des verdampften Oxid- bzw. Nitridbildners als auch die Reaktivgas- und Monomermoleküle so stark angeregt und teilweise ionisiert, daß sie in der aufwachsenden Schicht ein dichtes anorganisch-organisches Molekülnetzwerk ausbilden.

Der gleiche Effekt wird auch erzielt, wenn anstelle der oxid- bzw. nitridbildenden Elemente wie Silizium, Aluminium oder anderer reaktive Metalle, deren Oxide oder Suboxide verdampft werden, wobei dann die Menge des eingelassenen Reaktivgases reduziert werden kann. Diese Verfahrensweise ist dann von Vorteil, wenn die entsprechenden Oxide/Nitride oder Suboxide/Subnitride billiger als die oxid- bzw. nitridbildenden Elemente sind, wie das beim Siliziumdioxid (Quarz) im Vergleich zum Silizium der Fall ist. In den meisten Fällen, wie z. B. beim Aluminium, sind jedoch die Oxidbildner billiger und leichter verdampfbar als die entsprechenden Oxide oder Suboxide.

Für bestimmte Anwendungen kann es auch vorteilhaft sein, wenn die Schichteigenschaften sich über die Schichtdicke gradientenförmig verändern. Beispielsweise ist es für abriebfeste Schichten auf Kunststoffolien vorteilhaft, wenn die Härte der Schichten auf der substratzugewandten Seite geringer und damit dem Kunststoffsubstrat besser angepaßt ist, während an der substratabgewandten Schichtoberfläche eine hohe Härte erwünscht ist. Ein derartiger gradientenförmiger Schichtaufbau kann auch dadurch erreicht werden, daß die zu beschichtenden Substrate mit konstanter Geschwindigkeit über die Bedampfungszonen bewegt werden und entweder der Reaktivgaseinlaß oder der Monomereinlaß oder der Schwerpunkt der Plasmazone nicht in der Mitte der Bedampfungszonen sondern, bezogen auf die Bewegungsrichtung des Substrates, mehr am Anfang der Bedampfungszonen oder mehr am Ende der Bedampfungszonen angeordnet wird. Bei Anordnung am Anfang der Bedampfungszonen wird mehr die substratzugewandte Seite der Schicht, bei Anordnung am Ende der Bedampfungszonen wird mehr die substratabgewandte Seite der Schicht, d. h. die Schichtoberfläche, beeinflusst. Dabei führt ein höherer Reaktivgasanteil im allgemeinen zu einer erhöhten Transparenz und zu einer höheren Härte, aber oftmals auch zu einer geringeren Flexibilität der Schicht. Dagegen kann durch einen höheren Monomeranteil die Flexibilität der Schicht erhöht werden, während sich die Härte etwas verringert. Schließlich können durch Erhöhen der Plasmadichte die Härte und die Haftfestigkeit der Schichten erhöht und auch die Schichttransparenz beeinflusst werden. So können sowohl durch den Mittelwert als auch durch die

örtliche Verteilung von Reaktivgas, Monomer und Plasmadichte sowohl der Mittelwert als auch der Gradient der Schichteigenschaften über die Schichtdicke in weiten Grenzen variiert werden. Die günstigsten Werte und die günstigste örtliche Verteilung ist je nach Anwendungsfall experimentell zu ermitteln.

An einem Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Die zugehörige Zeichnung zeigt eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Das zu beschichtende Substrat 1 ist eine mit einer hochreflektierenden Metallschicht versehene Kunststoffolie, die für großflächige Solar-Reflektoren in Solar-Kraftwerken eingesetzt werden soll und die eine hochtransparente, abriebfeste, korrosionsschützende und witterungsbeständige Schutzschicht benötigt. Das zu beschichtende Substrat 1 wird mit konstanter Geschwindigkeit von einer Abwickelrolle 2 über eine Kühlwalze 3 zu einer Aufwickelrolle 4 geführt. An der Unterseite der Kühlwalze 3 wird Aluminium als Oxidbildner aus einer Reihe widerstandsbeheizter Schiffchenverdampfer 5 verdampft. Für das Verdampfen anderer Oxidbildner wie Titan oder Zirkon bzw. für das Verdampfen von Oxiden oder Suboxiden wie SiO_2 oder SiO können anstelle der Schiffchenverdampfer 5 auch Elektronenstrahlverdampfer oder andere Hochrate-Verdampferquellen eingesetzt werden. Hochrate-Verdampferquellen sind Verdampfer, mit denen in kurzer Beschichtungszeit große Schichtdicken auf dem Substrat erzielt werden, indem große Mengen Verdampfungsgut in kurzer Zeit verdampft werden. Für die Erzeugung der hochdichten Plasmazone 6 unmittelbar vor dem Substrat werden zwei mit ca. 50 kHz bipolar gepulste Magnetrons 7 verwendet. Unterhalb der Plasmazone 6 sind zwei Düsenrohre 8; 9 zum Einlassen des Reaktivgases Sauerstoff und zwei Düsenrohre 10; 11 zum Einlassen des Monomers Hexamethyldisiloxan (HMDSO) vorgesehen. Die Düsenrohre 8; 9; 10; 11 sind auf die zu beschichtende Stelle des Substrates 1 gerichtet, um eine gute Reaktivgas- und Monomerausnutzung und einen möglichst geringen Druck in der Beschichtungskammer zu gewährleisten.

Nach Einstellen der gewünschten Aluminium-Verdampfungsrates mit Hilfe der Schiffchenverdampfer 5 und der durch Vorversuche ermittelten optimalen Plasmadichte in der Plasmazone 6 wird der Sauerstofffluß über die Düsenrohre 8 und 9 zu gleichen Anteilen so lange erhöht, bis eine Aluminiumoxidschicht mit der erforderlichen hohen Transparenz erzielt wird. Die Transparenz der abgeschiedenen Schicht wird über ein Reflexionsspektrometer 12 gemessen. Danach wird der Monomerfluß über die Düsenrohre 10 und 11 auf den durch Vorversuche ermittelten optimalen Wert eingestellt, wobei es im allgemeinen zweckmäßig ist, den Fluß durch das Düsenrohr 10 höher als den Fluß durch das Düsenrohr 11 einzustellen. Die durch den Monomereinlaß oftmals auftretende Transparenzverringering der abgeschiedenen Schicht kann durch weiteren Sauerstoffeinlaß weitgehend kompensiert werden. Im Interesse einer hohen Oberflächenhärte der Schicht ist es zweckmäßig, diesen zusätzlichen Sauerstoffeinlaß im wesentlichen durch das Düsenrohr 9 vorzunehmen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Oxid-, Oxinitrid- oder Nitridschichten durch Vakuumbeschichtung auf einem Substrat durch plas-

magestützte Verdampfung eines oxid- und nitridbildenden Verdampfungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten durch plasmagestützte, reaktive Hochrateverdampfung des Verdampfungsmaterials unter Zuführung mindestens eines der Reaktivgase Sauerstoff und Stickstoff sowie zusätzlich gasförmige Monomere mit einer Vorzugsrichtung auf das zu beschichtende Substrat in die Bedampfungszone und Durchlaufen einer hochdichten Plasmazone unmittelbar vor dem Substrat abgeschieden werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten mit Beschichtungsraten von mindestens 10 nm/s, vorzugsweise von 20 bis 1000 nm/s abgeschieden werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Plasmadichte vor dem Substrat von mindestens 10^9 cm^{-3} , vorzugsweise von 10^{10} bis 10^{12} cm^{-3} eingestellt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die plasmagestützte reaktive Hochrateverdampfung unter Verwendung einer diffusen Bogenentladung, einer gepulsten oder nichtgepulsten Magnetronentladung oder einer ECR-Mikrowellenentladung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdampfungsmaterial Silizium, Aluminium, ein anderes Metall oder eine Metallegierung verwendet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle des Oxidbildners das abzuscheidende Oxid selbst oder ein Suboxid verdampft werden, wobei der Anteil des eingelassenen Sauerstoffs reduziert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von Silizium, Siliziumdioxid oder Siliziummonoxid verdampft wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmige Monomere polymerisierbare Kohlenwasserstoffe, metallorganische Verbindungen, siliziumorganische Verbindungen, fluororganische Verbindungen oder deren Mischungen eingelassen werden.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Substrat gleichförmig über die Bedampfungszone bewegt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktivgas, bezogen auf die Bewegungsrichtung des Substrates, am Anfang, in der Mitte oder am Ende der Bedampfungszone eingelassen wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmigen Monomere, bezogen auf die Bewegungsrichtung des Substrates, am Anfang, in der Mitte oder am Ende der Bedampfungszone eingelassen werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hochdichte Plasmazone, bezogen auf die Bewegungsrichtung des Substrates, derart ausgedehnt wird, daß sie sich am Anfang oder am Ende der Bedampfungszone befindet oder annähernd über die gesamte Bedampfungszone erstreckt.

13. Substrat mit einer organisch modifizierten Oxid-, Oxinitrid- oder Nitridschicht, nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt, dadurch gekennzeichnet, daß die durch plasmagestützte

Hochratebedampfung aufgebrauchte Schicht zu mehr als 50 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zu mehr als 80 Gewichtsprozenten, aus anorganischen Molekülen und zu weniger als 50 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zu weniger als 20 Gewichtsprozenten, aus teilweise vernetzten organischen Molekülen besteht.

14. Substrat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Moleküle Oxide, Oxinitride oder Nitride von Silizium, Aluminium oder anderen Metallen sind.

15. Substrat nach Anspruch 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die teilweise vernetzten organischen Moleküle Kohlenstoff, Silizium, Metall und/oder Fluor enthalten.

16. Substrat nach Anspruch 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der organischen Moleküle von der substratzugewandten Seite zur substratabgewandten Seite der Schicht abnimmt.

17. Substrat nach Anspruch 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffund/oder Stickstoffanteil der Schicht von der substratzugewandten Seite zur substratabgewandten Seite der Schicht zunimmt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

